

PCT/JP 99/03806

09.08.99

EJV

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年11月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第330285号

出 願 人

Applicant (s):

大日本印刷株式会社

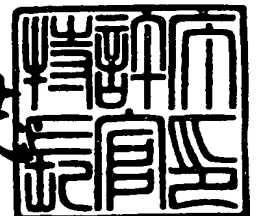
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3059899

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN98P107

【提出日】 平成10年11月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明の名称】 化粧シート

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 高橋 一弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

 【代表者】 北島 義俊

【代理人】

 【識別番号】 100096600

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 土井 育郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010009

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9005921

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙基材に少なくとも、シーラー層、印刷層、シーラー層、架橋性樹脂トップ層を順に積層してなり、総厚を $50\mu\text{m}$ 以下としたことを特徴とする化粧シート。

【請求項2】 JISカップ法の透湿度が24hr後 $600\text{g}/\text{m}^2$ 以下である請求項1に記載の化粧シート。

【請求項3】 架橋性樹脂トップ層に電離放射線硬化樹脂を使用した請求項1又は2に記載の化粧シート。

【請求項4】 架橋性樹脂トップ層に撥水物質を含有させた請求項1～3のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項5】 架橋性樹脂トップ層に疎水性シリカを含有させた請求項1～4のいずれかに記載の化粧シート。

【請求項6】 少なくとも一方のシーラー層に架橋性樹脂を使用した請求項1～5のいずれかに記載の化粧シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種家具や建築内装材などの表面に装飾或いは表面保護の目的で貼着して使用される化粧シートに係り、特に水回り用途に好適に使用される化粧シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、この種の化粧シートとして、紙基材に水浸透性の良い一般の原紙を利用したコート紙や耐水性の高い原紙を利用したコート紙が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のようなコート紙は一般に $80\mu\text{m}$ 以上の厚さがあるので

取扱いが不便であり、また基材との密着性が悪い上に印刷インキとの密着性も悪いという欠点がある。

【0004】

本発明は、上記のような背景に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、基材との密着性及び印刷インキとの密着性を損なうことなく、耐水性の良好な化粧シートを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明の化粧シートは、紙基材に少なくとも、シーラー層、印刷層、シーラー層、架橋性樹脂トップ層を順に積層してなり、総厚を $50\mu\text{m}$ 以下としたことを特徴とする。そして、水回り用途に必要とされる耐水性として、JISカップ法の透湿度が24hr後 $600\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが望ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】

図1は本発明に係る化粧シートを説明するための層構成図である。図示の化粧シートは、紙基材1に下側のシーラー層2を形成し、その上から印刷層3（この例では着色ベタ層3aと絵柄層3b）を形成し、それを覆って上側のシーラー層4を形成してから、架橋性樹脂トップ層5を形成することで製造される。この層構成では、下側のシーラー層2は紙基材1をシールし、上側のシーラー層4は架橋性樹脂トップ層5を平滑にする役目を果たす。そして、この化粧シートは、JISカップ法の透湿度が24hr後 $600\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

【0007】

紙基材としては、透水性の良好なものが使用される。具体的には、坪量 $20\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 程度の薄葉紙、クラフト紙、リントー紙、上質紙、和紙等の化粧シート用原紙が使用可能である。

【0008】

印刷層は、着色ベタ層と絵柄層のいずれか一方で構成してもよいし、図1のように両方で形成してもよい。

【0009】

トップ層の架橋性樹脂としては、電離放射線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂（常温硬化型樹脂、2液反応硬化型樹脂を含む）等の従来公知の化粧材の架橋性樹脂として用いられる樹脂が使用できる。中でも、電離放射線硬化性樹脂が硬化速度が速く作業性も良好であり、しかも柔軟性や硬度等の樹脂の物性の調節も容易である。これら架橋性樹脂は、未架橋状態で球状粒子を分散させて塗工した後、架橋により硬化させて塗膜が形成される。架橋性樹脂は、その架橋密度が高くなるほど耐摩耗性は向上するが、柔軟性は低下する。そのため、架橋性樹脂の架橋密度は、化粧シートの用途等によって耐摩耗性と柔軟性に応じて、基材の種類等と合わせて適宜選定するのが好ましい。

【0010】

架橋性樹脂として用いられる電離放射線硬化性樹脂は、具体的には、分子中に重合性不飽和結合またはエポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合したものである。なお、ここで電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合或いは架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は、紫外線又は電子線が用いられる。

【0011】

上記プレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0012】

上記モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル

、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等が挙げられる。

【0013】

通常、上記モノマーとしては、以上の化合物を必要に応じて1種若しくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性樹脂に通常の塗工適性を付与するため、前記のプレポリマー又はオリゴマー5重量%以上、前記モノマー及び／又はポリチオール化合物を95重量%以下とするのが好ましい。

【0014】

電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させたときの可撓性が要求されるときは、モノマー量を減らすか、官能基の数が1又は2のアクリレートモノマーを使用するとよい。電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させた時の耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性が要求されるときは、官能基の数が3つ以上のアクリレートモノマーを使う等、電離放射線硬化性樹脂の設計が可能である。ここで、官能基が1のものとして、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。官能基が3以上のものとして、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペ

ンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0015】

電離放射線硬化性樹脂を塗布し、硬化させたときの可撓性や表面硬度等の物性を調整するため、電離放射線硬化性樹脂に、電離放射線では硬化しない樹脂を添加することもできる。具体的な樹脂の例としては次のものがある。ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂である。中でも、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の添加が可撓性の点から好ましい。

【0016】

電離放射線硬化性樹脂の塗布後の硬化が紫外線照射により行われるときは、光重合開始剤や光重合促進剤を添加する。光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアソニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化性樹脂 100 重量部に対して 0.1 ～ 10 重量部である。

【0017】

架橋性樹脂として用いられる熱硬化性樹脂は、具体的には、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂（2液型ポリウレタンも含む）、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等がある。これらに必要な応じて架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤を添加して用いる。上記の硬化剤として、通常、イソシアネート又は有機スルホン酸塩が不飽和ポリエステル系樹脂ポリウレタン系樹脂に、アミンがエポキシ樹脂に、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物やアゾイソブチ

ルニトリル等のラジカル開始剤が不飽和ポリエステル等によく使用される。

【0018】

上記のイソシアネートとしては、2価以上の脂肪族又は芳香族イソシアネートを使用できるが、熱変色防止、耐侯性の点から脂肪族イソシアネートが望ましい。具体的なイソシアネートとして、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

【0019】

上記の2液型ポリウレタンとしては、その分子構造中に水酸基を平均して2個以上有するポリオール化合物からなる第1液と、ポリイソシアネート化合物からなる第2液とを、水酸基とイソシアネート基の当量比が0.7~1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0020】

上記のエポキシ樹脂としては、その分子構造中にエポキシ基を平均2個以上有するエポキシ樹脂とエポキシ基と反応する活性水素を1分子中に3個以上有するモノ、又はポリアミンとをエポキシ樹脂のエポキシ当量とモノ、又はポリアミンの活性水素当量の比が、0.7~1.5になるように配合したものが挙げられる。

【0021】

架橋性樹脂トップ層には、耐水性向上のため、必要に応じて撥水物質を含有させる。撥水物質としては公知のものが使用可能であるが、好ましくは、シリコン、フッ素、脂肪族炭化水素等の化合物が選択される。

【0022】

また、架橋性樹脂トップ層には、耐水性向上のため、必要に応じて疎水性シリカを含有させる。この疎水性シリカとは、無機物又は有機物により表面処理されたシリカのことであり、基本的には表面の-OH基を疎水基にしたものである。

【0023】

シーラー層としては、公知の熱可塑性樹脂或いは架橋性樹脂が使用できる。好

ましくは、ポリオールとイソシアネートで構成されるウレタン樹脂組成が、紙基材への密着性、樹脂の剛性及び弾性、紙基材のカール性の面から選ばれる。

【0024】

【実施例】

(実施例1)

紙基材として厚さ30 μ mの建材用薄葉紙(三興製紙製「FLEX30」)を使用し、その紙基材にウレタン系架橋樹脂をバインダーとするプライマー(昭和インク工業製「AFS2液」)を用いてスクリーン線数54線で2回のベタ印刷(2 μ m)を行ってシーラー層を形成した。次に、そのシーラー層の上に、ウレタン系架橋性樹脂をバインダーとするグラビアインキ(昭和インク工業製「UE2液」)を用いて着色ベタ層と絵柄層を印刷した。次いで、印刷層の上に、ブチラールウレタン系架橋性樹脂をバインダーとするシーラー(大日精化製「FEシーラー2液」)を用いてスクリーン線数54線で2回のベタ印刷(2 μ m)を行ってシーラー層を形成した後、70℃で24時間養生を行った。続いて、下記組成のインキ(大日精化製「EB256」)をグラビア印刷にて5 μ mの厚さで塗工した後、電子線を3Mrad(175kV)照射し、シーラー層上にトップ層を形成して目的とする化粧シートを得た。

【0025】

<組成>

電離放射線硬化性樹脂：アクリレートモノマー

艶消し剤：シリカ(平均粒径7 μ m)

滑剤：シリコンアクリレート、シリコンオイル、ワックス

電離放射線硬化性樹脂／艶消し剤／滑剤＝100部／15部／10部

【0026】

(実施例2)

実施例1において印刷層を形成するインキを変えた以外は同様にして目的とする化粧シートを得た。この実施例では、硝化綿アルキッドをバインダーとするグラビアインキ(昭和インク工業製「SA」)を用いて着色ベタ層と絵柄層を印刷した。

【0027】

(比較例1)

厚さ30 μ mの建材用薄葉紙(三興製紙製「FLEX30」)の上にシーラー層を形成することなく直に印刷層を形成した。この実施例では、硝化綿アルキッドをバインダーとするグラビアインキ(昭和インク工業製「SA」)を用いて着色ベタ層と絵柄層を印刷した。そして、印刷層の上にもシーラー層を形成することなく、上記組成のインキ(大日精化製「EB256」)をグラビア印刷にて5 μ mの厚さで塗工した後、電子線を3Mrad(175kV)照射し、シーラー層上にトップ層を形成して化粧シートを得た。

【0028】

(比較例2)

紙基材に厚さ60 μ mの建材用含浸薄葉紙(興人製「GF606」)を使用した以外は比較例1と同様にして化粧シートを得た。

【0029】

(比較例3)

厚さ30 μ mの建材用薄葉紙(三興製紙製「FLEX30」)の上にシーラー層を形成することなく直に印刷層を形成した。この実施例では、ウレタン系架橋性樹脂をバインダーとするグラビアインキ(昭和インク工業製「UE2液」)を用いて着色ベタ層と絵柄層を印刷した。次いで、実施例1と同様、印刷層の上に、ブチラールウレタン系架橋性樹脂をバインダーとするシーラー(大日精化製「FEシーラー2液」)を用いてスクリーン線数54線で2回のベタ印刷(2 μ m)を行ってシーラー層を形成し、70℃で24時間養生を行った後、上記組成の大日精化製「EB256」をグラビア印刷にて5 μ mの厚さで塗工した後、電子線を3Mrad(175kV)照射し、シーラー層上にトップ層を形成して化粧シートを得た。

【0030】

(比較例4)

実施例1で使用した昭和インク工業製「AFS2液」にパラフィンワックスを30部添加したプライマーでシーラー層を形成した以外は実施例1と同様にして

化粧シートを得た。

【0031】

(比較例 5)

実施例 2 において大日精化製「FEシーラー 2 液」によるシーラー層を形成しなかった以外は実施例 2 と同様にして化粧シーラーを得た。

【0032】

(比較例 6)

実施例 2 において大日精化製「EB256」中の艶消しシリカを未処理品に代えたインキを使用した以外は実施例 2 と同様にして化粧シートを得た。

【0033】

(物性試験結果)

実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 6 で得られたそれぞれの化粧シートをパーチクルボード (25 mm 厚) に尿素系接着剤にてラミネート加工を行った。そして、ラミネート加工したこれらの化粧シートについて、密着性と透湿性についての評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。なお、比較例 2 の化粧シート以外は、それぞれ総厚が 50 μ m 以下で、取扱い上は問題がない。

【0034】

【表 1】

サンプル	密 着 性	透湿性 (g/m^2)	厚み (μm)
実施例 1	○	400	44
実施例 2	○	500	44
比較例 1	○	1300	40
比較例 2	○	800	70
比較例 3	○	900	42
比較例 4	×	300	44
比較例 5	○	1000	42
比較例 6	○	700	44

【0035】

ここで、「密着性」については、2mm 碁盤目を用い、カッターで切れ目を入れた後、ニチバン製のセロテープを用いて3回剥離試験を行った。○は剥離なし、×は剥離ありを示す。一方、「透湿性」はJISカップ法（40℃、90%）で測定した。実施例1, 2の化粧シートは、JISカップ法の透湿度が24hr 後600g/m²以下であり、水回り用途に必要とされる耐水性を有していることが分かる。

【0036】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の化粧シートは、紙基材に少なくとも、シーラー層、印刷層、シーラー層、架橋性樹脂トップ層を順に積層してなり、総厚を50μm以下にした構成であるので、厚さの点において取扱い上問題がない上、基材との密着性及び印刷インキとの密着性を損なうことなく、良好な耐水性を発揮するものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

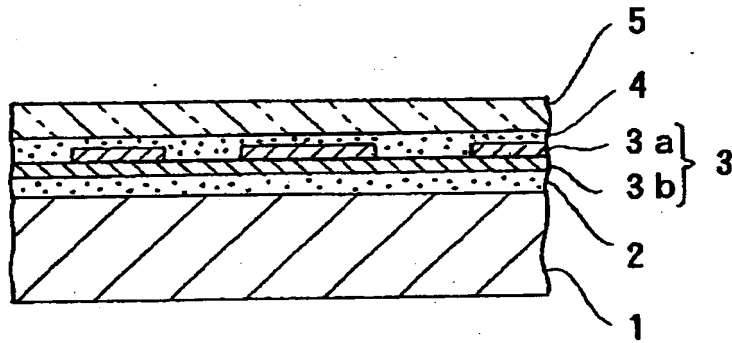
本発明に係る化粧シートを説明するための層構成図である。

【符号の説明】

- 1 紙基材
- 2 シーラー層
- 3 印刷層
- 3a 着色ベタ層
- 3b 絵柄層
- 4 シーラー層
- 5 架橋性樹脂トップ層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材との密着性及び印刷インキとの密着性を損なうことなく、耐水性の良好な化粧シートを提供する。

【解決手段】 紙基材 1 に少なくとも、シーラー層 2、印刷層 3、シーラー層 4、架橋性樹脂トップ層 5 を順に積層してなり、総厚を 50 μ m 以下にしたことを特徴とする。厚さの点において取扱い上問題がなく、基材との密着性及び印刷インキとの密着性が良く、しかも良好な耐水性を発揮する。

【選択図】 図 1

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002897

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

【氏名又は名称】

大日本印刷株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100096600

【住所又は居所】

東京都千代田区九段北4丁目1番26号 第一稲穂

ビル2階 土井特許事務所

【氏名又は名称】

土井 育郎

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社